N 掺杂对 V-Al-C 涂层微观结构、力学及摩擦性能的影响

王鑫 [1,2] 王振玉 [2] 冯再新 [1] 柯培玲 [2] 汪爱英 [2]

1. 中北大学 材料科学与工程学院 太原 030051；

2. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘 要 采用磁控溅射技术在 Si 片(100)和高速钢上制备 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层，利用 XRD，XPS，SEM，纳米压痕仪和摩擦磨损试验机对比分析了涂层的相结构、化学组成、表面形貌、断面结构、力学性能以及不同介质中（大气、去离子水和海水）涂层的摩擦学性能。结果表明：V-Al-C 涂层呈柱状晶结构生长，晶粒粗大；N 的引入阻碍 V-Al-C 涂层的柱状晶结构生长，结构致密化，晶粒尺寸减小，形成非晶碳包裹纳米晶的纳米复合结构，使硬度从(14±0.48)GPa 增加到(24.5±0.8)GPa，韧性得到大幅提高(H/E>0.1)。大气干摩擦条件下，V-Al-C 涂层摩擦系数为 0.70，引入 N 后摩擦系数降为 0.42，这主要是由于 V-Al-C-N 涂层在摩擦过程中生成了具有润滑效果的 V_2O_5，在非晶碳与 V_2O_5 耦合润滑作用下，涂层摩擦系数降低了 40%；对于同一涂层，在去离子水和海水环境下的摩擦系数较大气干摩擦条件下降低，主要原因为：前者吸附的水分子可形成边界润滑作用。海水环境摩擦时，海水中 Mg^{2+}、Ca^{2+}生成 $Mg(OH)_2$、$CaCO_3$，均可提供进一步润滑效果，摩擦系数最低。三种环境摩擦过程中，30min 后 V-Al-C 涂层均因严重的磨粒磨损已磨穿而失效，且在腐蚀和磨损的协同作用下，海水环境中的磨损率最高。使用 N 掺杂制备的 V-Al-C-N 涂层均显示出良好的抗磨损性能，在干摩擦时磨损率为 $3.0\times10^{-16}m^3/Nm$，在海水中为 $1.4\times10^{-15}m^3/Nm$。

关键词 V-Al-C，V-Al-C-N 涂层，纳米复合结构，韧性，摩擦性能

中图分类号 TB3　　　　文章编号 0412-1961(2017)00-0000-00

Effect of N Doping on Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of V-Al-C Coatings

WANG Xin[1,2], *WANG Zhenyu*[2], *FENG Zaixin*[1], *KE Peiling*[2], *WANG Aiying*[2]

1. College of Materials Science and Engineering, North university of China, Taiyuan 030051, China
2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Correspondent: KE Peiling, associate professor, Tel: (0574)86685036, E-mail: Kepl@nime.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51522106), Jiangxi Province Science and Technology Project (No.2015XTTD03, 20161ACE50023) and Ningbo Municipal Nature Science Foundation (No.2015A610073)

Manuscript received 2016-11-21, in revised form 2016-12-31

ABSTRACT The crises of resource shortage have prompted ocean exploitation to spring up all over the world. Some crucial frictional components of marine equipment have to be directly faced with the conjoint action of wear and corrosion. Transition metal nitrides or carbides hard coatings have been widely used to improve tribological performance in various applications. However, the poor toughness, wear and corrosion resistance of coatings cannot meet the harsher marine environment, which needs to obtain multi-functional hard coatings providing complex properties. The nanocomposite structure coatings containing nanocrystalline phase embedded in an amorphous matrix allow tailoring their properties to desired value by designing chemical composition and nanostructure. V-Al-C and V-Al-C-N coatings were deposited on silicon and HSS substrates by magnetron sputtering.

国家自然科学基金项目 51522106，江西省科技项目 2015XTTD03、20161ACE50023 和宁波市自然科学基金项目 2015A610073 资助
收稿日期 2016-11-21 定稿日期 2016-12-31
作者简介 王鑫，男，1991 年生，硕士研究生
通讯作者 柯培玲，Kepl@nime.ac.cn，主要从事
DOI 10.11900/0412.1961.2016.00523

The crystal microstructure, chemical composition, surface morphology, cross-sectional structure, mechanical property and friction behavior of the coatings under different contact conditions (air, distilled water and artificial seawater) were studied by XRD, XPS, SEM, nano-indentation and ball-on-disc tribometer. The results showed that the V-Al-C coating displayed columnar structure with coarse grain. When the nitrogen was incorporated, the coating structure evolved into nanocomposite structure composed of nanocrystallite and amorphous carbon. The hardness increased from (14±0.48) GPa to (24.5±0.8) GPa and the toughness was significantly improved (H/E>0.1). In air condition, the friction coefficient decreased from 0.70 to 0.42, owning to the synergy interaction between V_2O_5 and amorphous carbon during sliding. The friction coefficients of the both coatings in distilled water and artificial seawater were lower than those in air due to the boundary lubrication forming lubricative film by absorbed water. The friction coefficient in seawater was lower than those in distilled water, resulting from the formation of $Mg(OH)_2$ and $CaCO_3$ during sliding. However, the wear rates of the both coatings in artificial seawater were larger than in distilled water, which demonstrated a synergism between corrosion and wear in artificial water. The V-Al-C coating was all worn out under different contact conditions owing to severe abrasive wear. However, the V-Al-C-N coating showed better wear resistance, with a wear rate of 3.0×10^{-16} m^3/Nm in air and 1.4×10^{-15} m^3/Nm in artificial water, respectively.

KEY WORDS V-Al-C coating, V-Al-C-N coating, nanocomposite structure, toughness, tribology property

随着海洋资源的开发和利用，海洋装备关键部件长期在海水介质中服役，同时承受着摩擦腐蚀损伤，严重影响其高效、稳定、长寿命运行，而表面涂层强化技术是延长其使用寿命，安全可靠运行的切实可行途径之一。传统的二元硬质涂层如 TiN、CrN 等作为保护涂层已经广泛应用在工业领域[1~3]。然而由于其硬度、韧性和抗疲劳磨损性能不足，难以满足更为苛刻的服役条件。通过单一或多种元素的掺杂在传统二元硬质涂层基础上形成多元固溶体或纳米复合结构涂层，涂层的硬度、韧性和抗磨损性等均有很大程度提高[4,5]。例如：Ti-Al-N[6]，Cr-C-N[7]，Ti-Al-C[8]，Ti-Si-N[9]，Cr-Si-N[10]涂层等。但 Ti 基和 Cr 基涂层摩擦系数相对较高，为了更大程度地降低摩擦磨损、提高使用寿命，需要发展新的具有自润滑特性的硬质抗磨涂层体系。

V 基硬质涂层在摩擦的过程中极易生成具有润滑效果的 V_2O_5 Magnéli 相，从而使其在较宽的温度范围内（293-993K）具有较低的摩擦系数。Ge 等[11]发现，通过调节 VN 涂层中掺杂 Si 的含量，可实现 V-Si-N 涂层在 298K、5 N 载荷作用下摩擦系数变化在 0.3~0.45 之间，磨损率达 10^{-16} m^3/Nm 数量级。Mu 等[12]发现，VN/VN-Ag 涂层在 700 ℃高温环境下摩擦系数低至 0.2。

Al 为弱碳化物形成元素，在碳化物涂层中掺入 Al，一方面可以起到固溶强化的作用，其次还可以促进碳化物涂层中非晶碳的析出[13]，在摩擦过程中起到润滑作用。目前还鲜见 V-Al-C 涂层的相关报道。与 C 相比，N 与 V 具有更好的化学亲和性，引入适量的 N 元素可进一步促进非晶碳的析出，形成硬且韧的非晶碳包裹纳米晶的复合结构涂层，实现非晶碳和摩擦过程中生成的 V_2O_5 Magnéli 相耦合润滑，起到减摩抗磨作用，并且纳米复合结构可进一步阻止海水服役环境下腐蚀离子的快速扩散。本工作制备了 V-Al-C 涂层，研究了 V-Al-C 涂层的微观结构和力学及不同介质中的摩擦学性能，并分析 N 掺杂对 V-Al-C 涂层微观结构、力学及不同介质中摩擦学性能的影响。

1 实验方法

采用直流磁控溅射方法沉积 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层。阴极靶材为 V_2AlC 复合靶，基底为 P-型 Si 片（100）和镜面抛光的高速钢（HSS），高速钢尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm。镀膜前，

将基片分别在丙酮、酒精中超声清洗 15 min，然后置于真空腔室。靶基距为 160 mm，待腔体真空气压小于 3.0×10^{-3} Pa 时开始实验。首先通入一定量的 Ar 气（纯度为 99.99%)，同时基底施加-150 V 偏压，利用离子束产生 Ar 离子对基底进行刻蚀清洗 40 min。为提高涂层与基底的结合力，引入 Ti 过渡层，沉积时间为 25 min，厚度约 300 nm。最后通过控制 N_2 的通入与否沉积 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层，其中，Ar 气流量为 100 mL/min，N_2 气流量为 40 mL/min，沉积时的气压分别为 0.6 Pa 和 0.9 Pa，基底偏压固定为-200 V，沉积时间为 180 min。

涂层表面元素成分和价态信息借助 X 射线光电子能谱仪(XPS，AXIS UTLTRA DLD)分析；表面与截面微观形貌和涂层微观结构分别通过 S-4800 场发射扫描电镜（FESEM）和 TF20 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察分析；涂层硬度及弹性模量采用 NANO G200 纳米压痕仪测试，采用动态实时加载卸载模式，为了减小基片对测量结果的影响，取压入深度为涂层厚度 1/10 处的 4 个测点的平均值；涂层韧性通过维氏硬度仪施加 1.98 N 载荷，在 S4800 电镜下观察形貌；涂层的相组成采用 D8 Advance X 射线衍射仪(GAXRD)测试， Cu Kα (40 kV 和 40 mA)，掠入角为 1.5°，测试的扫描角度范围为 25°～80°，步长 0.02°；利用 Raman 光谱仪(in Via Reflex)分析涂层内物质及后续摩擦产物的微结构， Ar^+激光光源，波长为 532 nm；涂层摩擦磨损性能通过球盘式摩擦磨损试验机研究，实验温度 20℃，湿度 50%～60%，滑动线速度为 100 mm/s，恒定负载为 5 N，磨痕半径为 3 mm，V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层不同介质中(大气、蒸馏水和海水)摩擦时间为 30 min，摩擦副采用直径 6 mm 的 Al_2O_3 对磨球。磨痕深度剖面通过 Alpha Step IQ 轮廓仪测试获得，涂层的磨损率 W 计算公式为:

$$W=V/(S\times F) \quad (1)$$

式中，S 是滑动距离，m；F 为恒定负载，N；涂层磨痕形貌和化学成分通过 S4800 FESEM 和附带的能谱仪（EDS）分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层成分和相结构

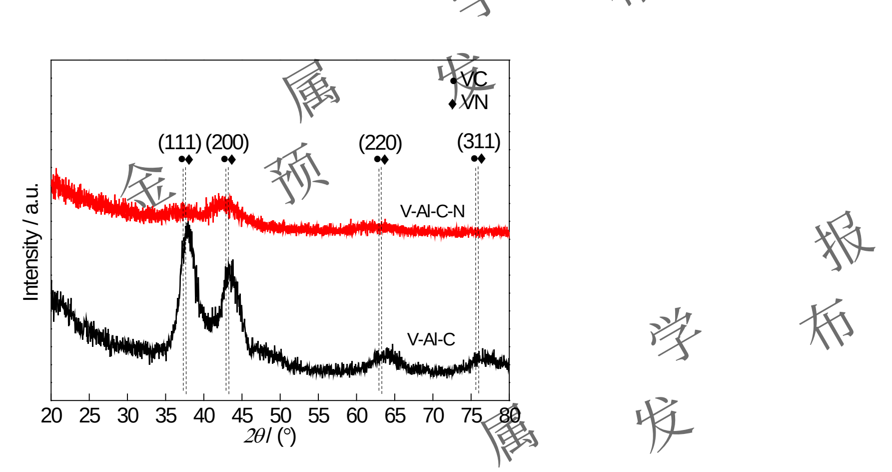


图 1 V-Al-C 与 V-Al-C-N 涂层的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of V-Al-C and V-Al-C-N coatings

图 1 为 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层的 XRD 谱。结果表明：V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层均为典型的 fcc 结构，其中，V-Al-C 涂层呈现(111)、(200)、(220)和(311)混合取向的多晶 VC 结构，与标准的 VC 峰相比向高角度偏移，主要是因较小的 Al 原子取代部分 V 原子使晶格尺寸减小所致。当引入 N 之后，V-Al-C-N 涂层晶粒取向发生变化呈（200）择优取向，同时峰的强度降低且呈现一种“馒头”峰，表明 N 引入一方面使涂层结晶度降低，另一方面使晶粒尺寸减小。根据文

献[14,15]报道，织构演变总是向能量最小方向发展，能量包含应变能和表面能两者形成竞争关系，在 fcc 结构中(200)为最低表面能面，(111)具有最低应变能，V-Al-C 涂层晶粒粗大，应变能占主导，趋向于(111)生长，而引入 N 之后涂层厚度和晶粒减小，表面能占主导，发生(200)择优取向。由于 VC 与 VN 的标准峰位置接近，难以区分，较小的 N 原子可以取代部分 C 原子与 V 结合。

表 1 XPS 测得 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层元素含量

Table 1 Chemical composition of as-deposited V-Al-C and V-Al-C-N coatings determined by XPS (atomic fraction / %)

Coating	O	V	Al	C	N
V-Al-C	6.34	37.94	8.71	47.01	
V-Al-C-N	5.81	23.64	11.62	25.65	33.28

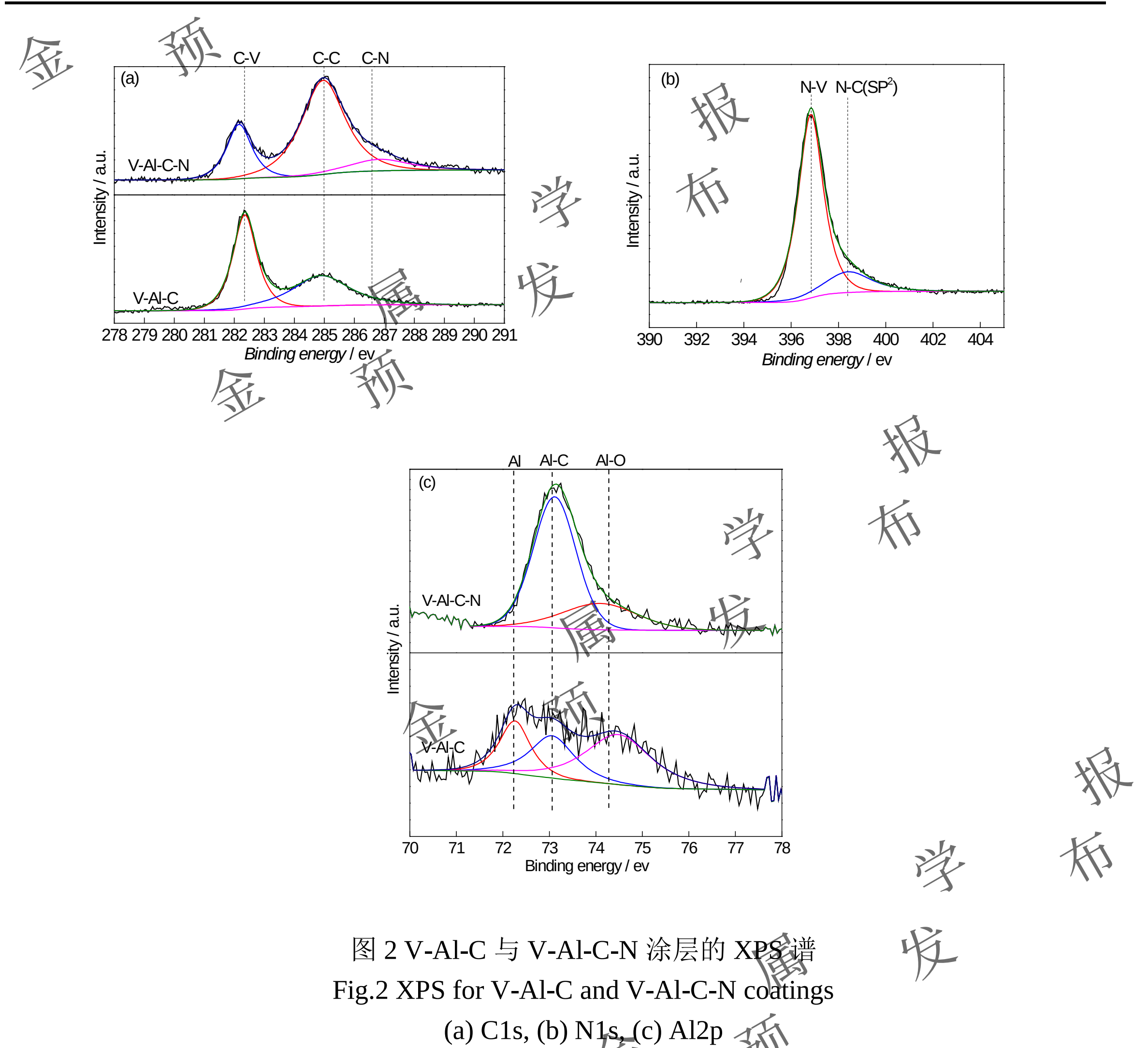


图 2 V-Al-C 与 V-Al-C-N 涂层的 XPS 谱

Fig.2 XPS for V-Al-C and V-Al-C-N coatings

(a) C1s, (b) N1s, (c) Al2p

表 1 为 XPS 测得涂层的化学成分。可以看出，N 的引入使 C 含量明显下降，Al 含量有所增加。图 2 给出了 2 种涂层的 C1s、N1s 和 Al 2p XPS 谱。图 2a 中 V-Al-C 涂层 C 1s 图谱经 Gaussian 拟合后可分为 2 个峰，分别为 282.3 eV 的 C-V 键和 384.8 eV 的 C-C 键，表明大部分的 C 原子与 V 结合。对于 V-Al-C-N 涂层的 C1s 图谱，则可以拟合成 3 个峰 281.8 eV，284.7 eV 和 286.6 eV，分别对应 C-V，C-C 和 C-N 键。对比两个 C1s 图谱，N 引入使得 C-V 键相对含量减少，C-C 键相对含量增加，可知 N 与 V 结合使非晶碳析出。图 2b 中 N1s 能谱分别在 396.8 eV 和 398.4

eV 显示主峰和一个肩峰，分别对应 N-V 和 N-C(sp^2)键，表明 N 的引入取代了（V,Al）C 中的部分 C 原子形成(V,Al)(C,N)晶粒。图 2c 中 V-Al-C 涂层 Al 2p 谱拟合可分为 3 个峰 72.3、73.1 和和 74.5 eV，分别对应 Al，Al-C 和 Al-O 键[8,16]。因 Al 为弱碳化合物，部分 Al 以单质形式存在。引入 N 后，使得析出的 C 与 Al 的结合增多。

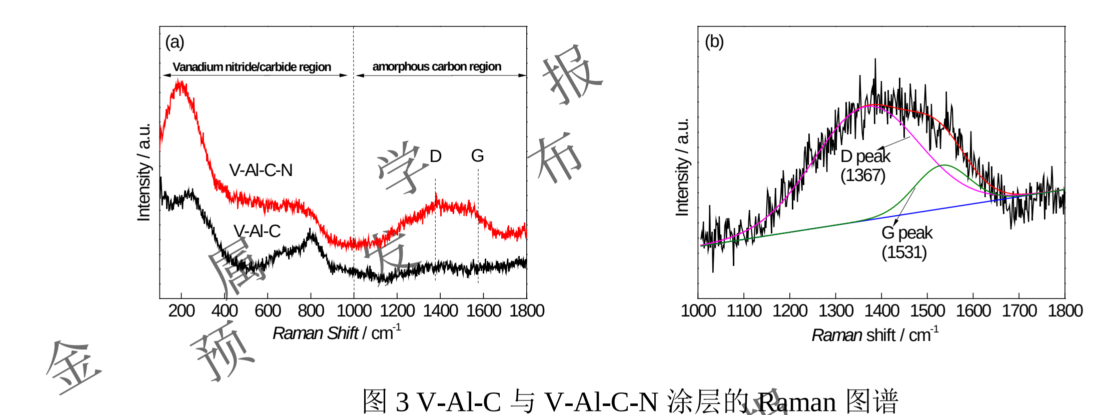


图 3 V-Al-C 与 V-Al-C-N 涂层的 Raman 图谱

Fig.3 (a) Raman spectra of V-Al-C and V-Al-C-N coatings (b) fitting two characteristic broad peaks of V-Al-C-N coating

2 种涂层更多相成分的信息可由 Raman 光谱获得，如图 3 所示。图 3a 中 Raman 光谱可以分为两部分，从 100 cm^{-1} 到 1000 cm^{-1} 为 V(C,N)复合物的区域，从 1000 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 为非晶碳区域[17]，其 Raman 光谱中存在位于 1560 cm^{-1} 附近的 G 峰和 1360 cm^{-1} 附近 D 峰，其中 G 峰对应于所有 sp^2 C 原子（链状以及环状结构）的“伸缩振动”，D 峰对应于环状结构中 sp^2 C 原子的“呼吸振动”。在 V-Al-C-N 涂层的 Raman 光谱中出现 D 峰和 G 峰，说明有非晶碳的存在，而 V-Al-C 涂层中并未发现此现象。引入 N 后，N、C 与 V 的结合形成竞争关系，使得多余的 C 以非晶形式析出，与 XPS 结果相吻合。对 V-Al-C-N 涂层 Raman 图谱的非晶碳区域进行双 Gaussian 拟合处理，结果如图 3b 所示。经计算，I_D/I_G 等于 5.17，I_D/I_G 在一定程度上代表了涂层中碳杂化键的结构，当 I_D/I_G>3.0 时，表明涂层中大部分的非晶碳为 sp^2 键[18]。

综上分析，V-Al-C 涂层主要以(V, Al)C 多晶形式存在，V-Al-C-N 涂层为(V,Al)(C,N)晶体、sp^2 非晶碳以及少量 CNx 组成的纳米复合结构。

2.2 涂层微观形貌和微观结构

图 4 给出了 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层的表面和截面形貌。两者表面形貌均呈现一种类似菜花状团簇，这种团簇由细小的颗粒紧密排列组成。从截面形貌中可见，V-Al-C 涂层为粗大且疏松的柱状晶结构贯穿整个涂层厚度，N 的引入使得柱状晶结构打断消失，晶粒尺寸减小，表现出非常致密的无特征结构。V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层厚度分别约为 2.8 μm 和 2.0 μm，对应其沉积速率分别为 15.5 nm/min 和 11.1 nm/min。V-Al-C-N 涂层相对低的沉积速率，可能是由于 N_2 与靶面原子相碰撞发生化学反应引起轻微的“靶中毒”现象[9]所导致。

图 5 给出了 2 种涂层的 TEM 像。图 5a 中 V-Al-C 涂层呈现清晰的柱状晶结构且沿着生长方向贯穿整个涂层厚度，晶粒宽度为 30-50 nm，其选区衍射图与 XRD 结果相吻合，V-Al-C 涂层有(111)、(200)和(220)晶面，呈(111)择优取向；图 5b HRTEM 中的晶格条纹显示出单晶特性；图 5c 中 V-Al-C-N 涂层柱状晶结构消失，表明非晶碳阻碍了柱状晶结构的生长，其选区衍射图包含强的(200)和弱的(111)、(220)环，呈现(200)择优取向，并且(V,Al)(C,N)纳米晶粒嵌在非晶碳基质中，形成纳米复合结构。

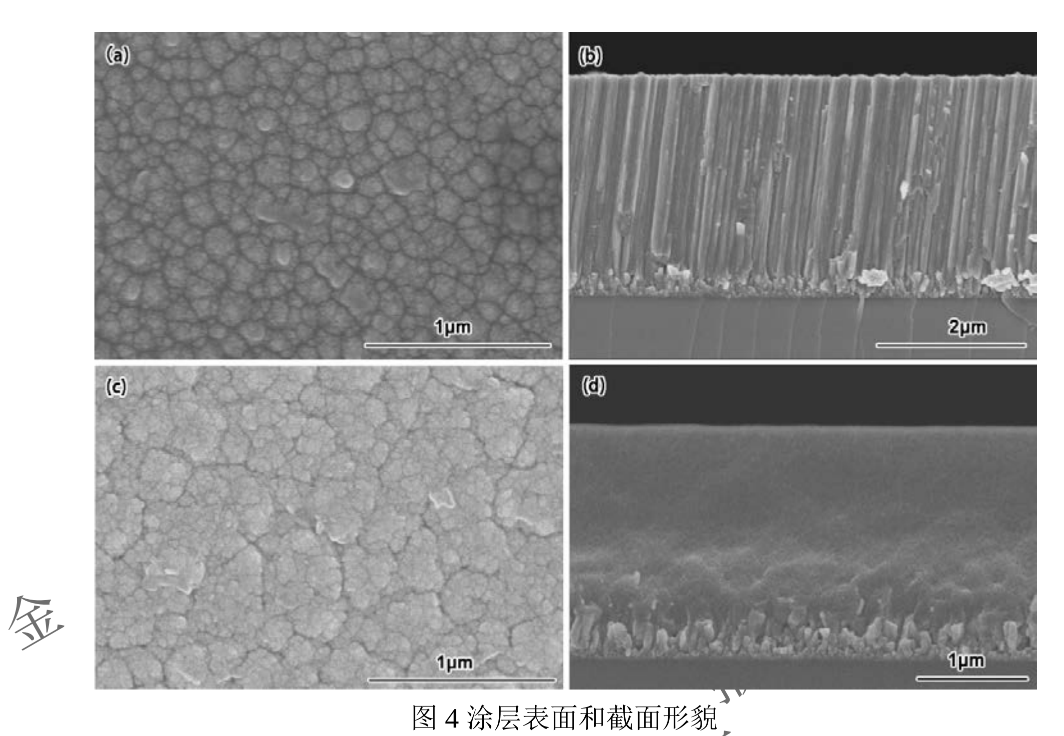


图 4 涂层表面和截面形貌

Fig.4 SEM surface (a, c) and cross-section (b, d) images of coatings

(a, b) V-Al-C, (c, d) V-Al-C-N

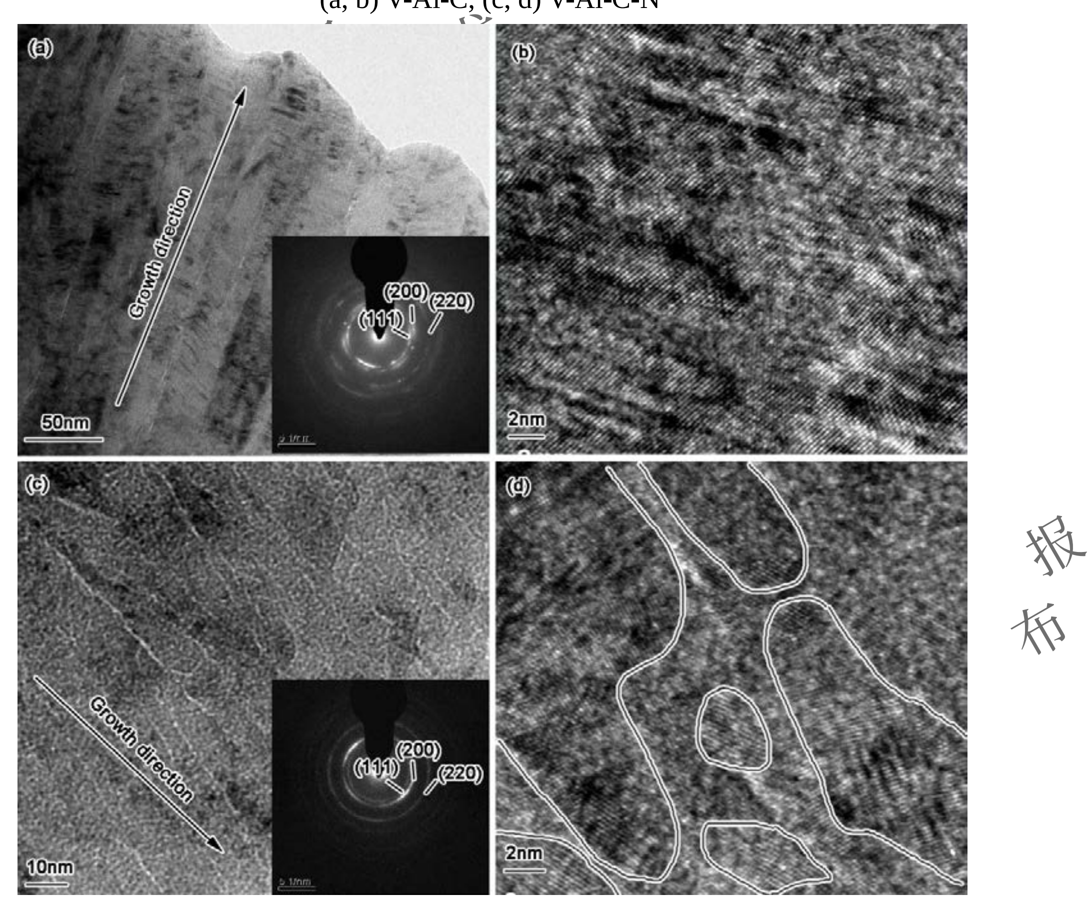


图 5 V-Al-C 与 V-Al-C-N 涂层的 TEM 像

Fig.5 Plan-view TEM (a, c) and HRTEM (b, d) images of the V-Al-C and V-Al-C-N coatings (Insets in Fig.5a and c show the SAED patterns)

(a, b) V-Al-C (c, d) V-Al-C-N

2.3 力学性能

表 2 给出了 2 种涂层的力学性能，V-Al-C 涂层具有较低的硬度和弹性模量，测得结果分别为(14±0.48) GPa 和(210±5.6) GPa。N 的引入使 V-Al-C-N 涂层硬度和弹性模量提高，分别为(24.5±0.9) GPa 和(246.8±8.1) GPa，硬度提高约 70%。因涂层的相结构、晶粒尺寸及缺陷等因素都会影响涂层硬度[19]，从涂层的微观结构分析可知，V-Al-C-N 涂层硬度增加一方面源于细晶强化作用，N 引入使涂层形成了纳米复合结构，由 XRD 及 TEM 可知晶粒尺寸减小，根据 Hall-Petch 公式[20]，晶粒尺寸减小，晶界面积增大，有效阻止了位错和晶间滑移，涂层硬度提高。另一方面，Al 的固溶强化作用，Al 固溶在 VC 和 VN 晶格中，引起晶格畸变，导致硬度提高。

韧性是评价涂层质量的重要指标之一，是反映材料发生塑性变形到断裂过程中所吸收能量的能力。图 6 为 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层在 1.98N 载荷作用下的维氏压痕 SEM 像，可以看到 V-Al-C 涂层主要表现为径向裂纹，韧性较差[21]；而 V-Al-C-N 涂层以周向裂纹为主，未发现径向裂纹。在某种程度上，H/E 反映了失效时的弹性应变，H^3/E^2 代表抗塑性变形能力[22] (H 和 E 分别为涂层的硬度和弹性模量)。由表 2 可看出，V-Al-C-N 涂层具有更高的 H/E 和 H^3/E^2，展现出优异的韧性。另外，弹性回复 W_e 的值也可以定性判断涂层韧性[23]，图 7 为涂层加载卸载曲线，W_e= Areas II / (Areas I+ Areas II)，经计算 V-Al-C-N 涂层弹性回复大，同样表明 V-Al-C-N 涂层具有更好的韧性。

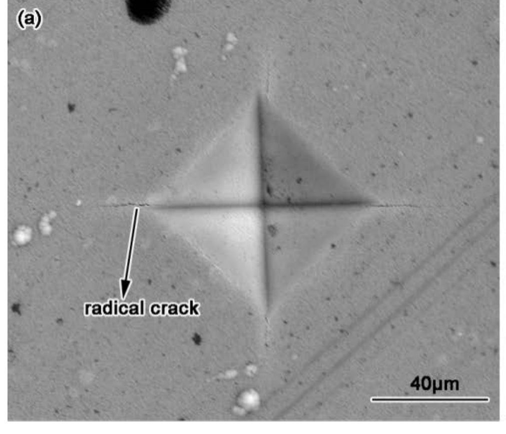
表 2 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层的力学性能

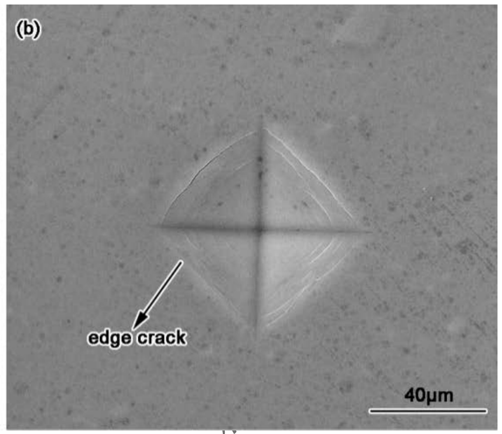
Table 2 Mechanical properties of V-Al-C and V-Al-C-N coatings



Coating	H (GPa)	E (GPa)	H/E	H^3/E^2
V-Al-C	14	210.2	0.067	0.062
V-Al-C-N	25.1	245.8	0.102	0.262

Note：H—hardness, E—elastic modulus





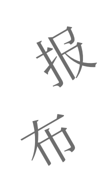


图 6 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层维氏压痕形貌 SEM 像

Fig.6 SEM images of the Vickers indents of V-Al-C (a) and V-Al-C-N (b) coatings

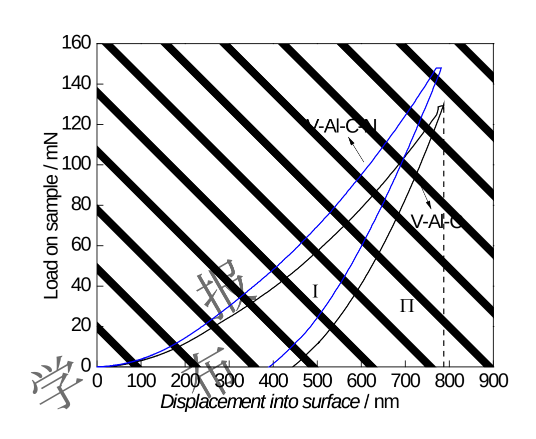


图 7 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层的加载卸载曲线

Fig.7 Load-on curves of V-Al-C and V-Al-C-N coatings (Areas I and II represent plastic deformation and elastic recovery, respectively)

2.4 涂层摩擦学性能

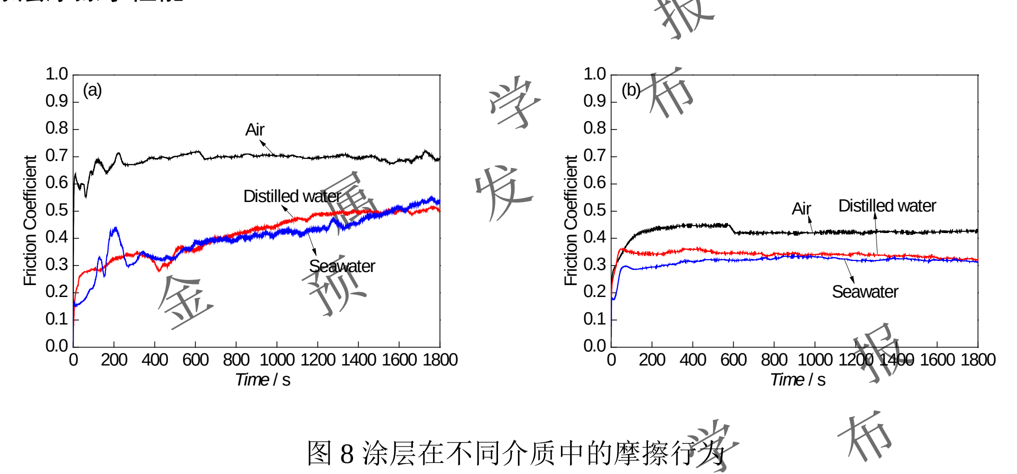


图 8 涂层在不同介质中的摩擦行为

Fig.8 Friction behavior of V-Al-C (a) and V-Al-C-N (b) coatings sliding against Al_2O_3 in air, water and seawater

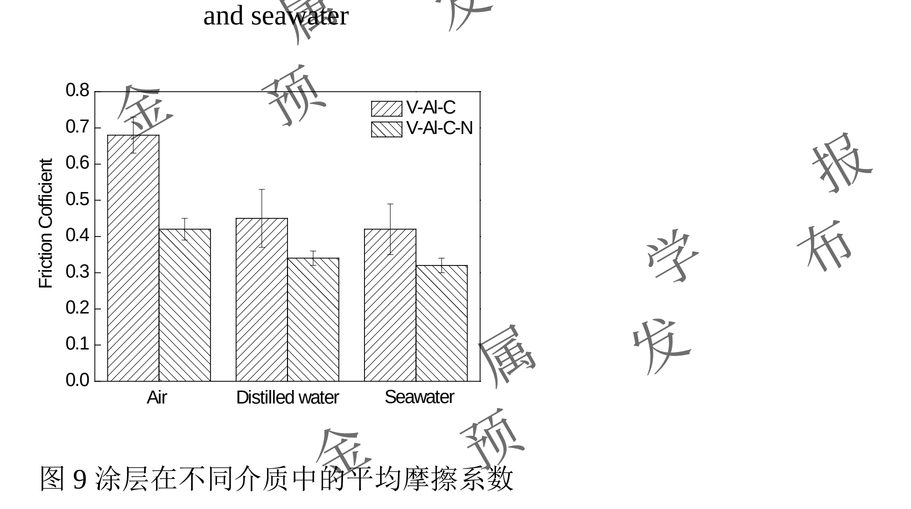


图 9 涂层在不同介质中的平均摩擦系数

Fig.9 Average friction coefficient of coatings sliding against Al_2O_3 in air, water and seawater

图 8 所示为 2 种涂层在大气干摩擦、去离子水和海水中的摩擦测试结果，所有介质中的摩擦曲线均可以分为两个阶段：磨合阶段和稳定阶段。V-Al-C 涂层在去离子水和海水介质中的摩擦曲线波动较大，呈逐渐增大的趋势，这是由于柱状晶结构的 V-Al-C 涂层在滑动过程中接触应

力和切向剪切力的作用下，涂层内部存在的孔隙和裂纹迅速连通形成腐蚀通道，使涂层更易剥落；而 V-Al-C-N 涂层在所有介质中经过 100 s 左右的磨合期后，摩擦系数稳定。图 9 为涂层在不同介质中的平均摩擦系数，对于同一介质，V-Al-C-N 涂层摩擦系数均比 V-Al-C 涂层低，表现出良好的摩擦性能；对于同一种涂层摩擦系数呈 $f_{seawater}<f_{distilled\ water}<f_{air}$ 的趋势，在去离子水和海水中的摩擦系数比干摩擦低，这是由于在水环境下吸附的水分子形成吸附膜避免了涂层和对偶球的直接接触，提供了一种边界润滑的作用使摩擦系数降低；在海水中的摩擦系数比去离子水较低，主要是由于摩擦热的产生使海水组分发生一定反应生成 $Mg(OH)_2$、$CaCO_3$ 等润滑相[24]提供良好的润滑效果，进一步使摩擦系数降低。

2.5 磨损性能

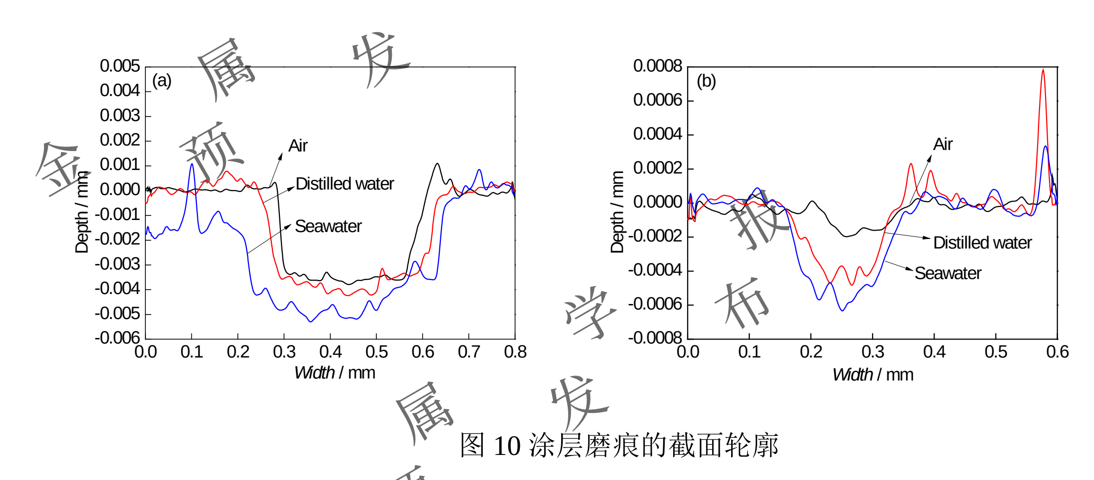


图 10 涂层磨痕的截面轮廓

Fig.10 Sectional profile of wear track on V-Al-C (a) and V-Al-C-N (b) coatings

图 10 为 2 种涂层在不同介质中磨痕的截面轮廓。可以看出，V-Al-C 涂层在大气干摩擦、去离子水和海水中磨痕最大深度分别为 3.6、4.2 和 5.3 μm，表明涂层 30 min 后涂层已磨穿，而图 10b 中 V-Al-C-N 涂层在海水中深度最大为 0.6 μm，没有磨穿；进一步通过磨痕形貌来分析，如图 11 所示，可以看到 V-Al-C 涂层剥落层，对磨痕中的颗粒进行 EDS 分析，除基体成分外还含有涂层本身成分，V-Al-C 抗塑性变形能力差，在滑动过程中剪切力的作用下涂层很快剥落形成大颗粒，从而引起严重的磨粒磨损；在海水腐蚀和磨损的共同作用下，磨痕产生很多点蚀坑。对于 V-Al-C-N 涂层，从图中可见在干摩擦中磨痕表面非常光滑，磨屑均匀堆积在两侧；在去离子水中，由于水冲刷作用磨屑均匀分布在涂层表面，还可以看到少量剥落坑，主要是由于在摩擦过程中产生的磨粒在对偶球压力的作用下嵌入涂层，产生裂纹，裂纹进一步扩展，在剪切力的作用下剥离表面，形成大的剥落坑；在海水中，可以看到大量的磨粒以及剥落坑，这主要是由于 Cl^-对涂层有很强的破坏作用，使得涂层上的一些活性物质发生阳极溶解[25,26]，加剧了磨损，所以比去离子水中磨损严重。图 12 为 V-Al-C 和 V-Al-C-N 2 种涂层在不同介质中的磨损率 W，均呈 $W_{seawater}>W_{distilled\ water}>W_{air}$，V-Al-C-N 涂层磨损率比 V-Al-C 涂层减小 1~2 个数量级。

为了进一步研究摩擦机理，采用 Raman 对磨痕进行分析，分别对磨痕中间和两侧取点(图 11)，结果如图 13 所示，V-Al-C 涂层所有磨痕均未出现 V_2O_5 峰[27]，而 V-Al-C-N 涂层中可以看出在大气干摩擦磨痕侧边的 Raman 谱中有明显的 V_2O_5 峰，表明在摩擦过程中 V 发生摩擦化学反应生成 V_2O_5，V_2O_5 具有易剪切的滑移平面[28]，在摩擦过程中提供润滑作用， V_2O_5 和非晶碳的耦合润滑作用使得摩擦系数和磨损降低；而在去离子水和海水中的 Raman 图谱中发现微弱的 V_2O_5 峰，由于 V 在 550℃开始发生氧化形成 V_2O_5[29]，在摩擦过程中可能由于介质的冷却作用，生成较少量 V_2O_5，且 V_2O_5 微溶于水，故在水溶液中润滑作用减弱，使得磨损增加。

图 11 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层磨痕形貌及对应的 EDS 能谱分析

Fig.11 SEM images with corresponding EDS analysis of wear track on V-Al-C (a~c) and V-Al-C-N (d~f) coatings V-Al-C

(a, d) in air, (b, e) in water (c, f) in seawater

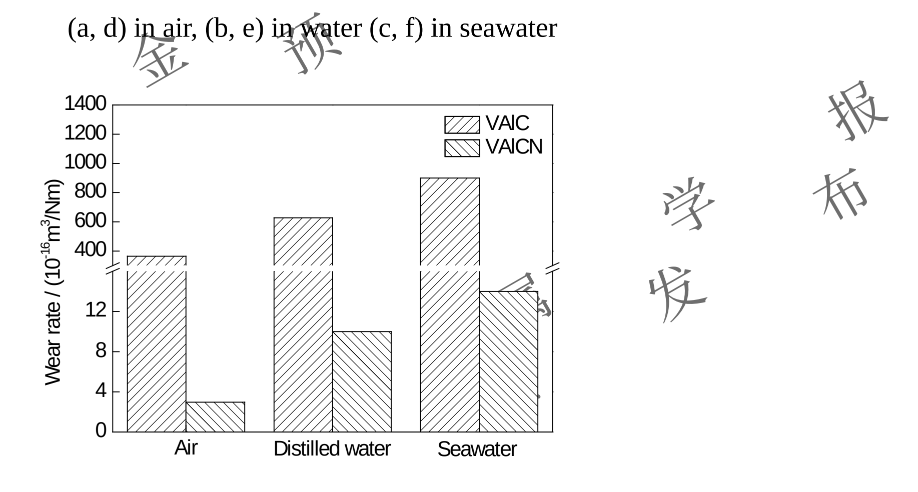


图 12 V-Al-C 和 V-Al-C-N 涂层在不同介质中的磨损率

Fig.12 The wear rate of V-Al-C and V-Al-C-N coating under different contact condition

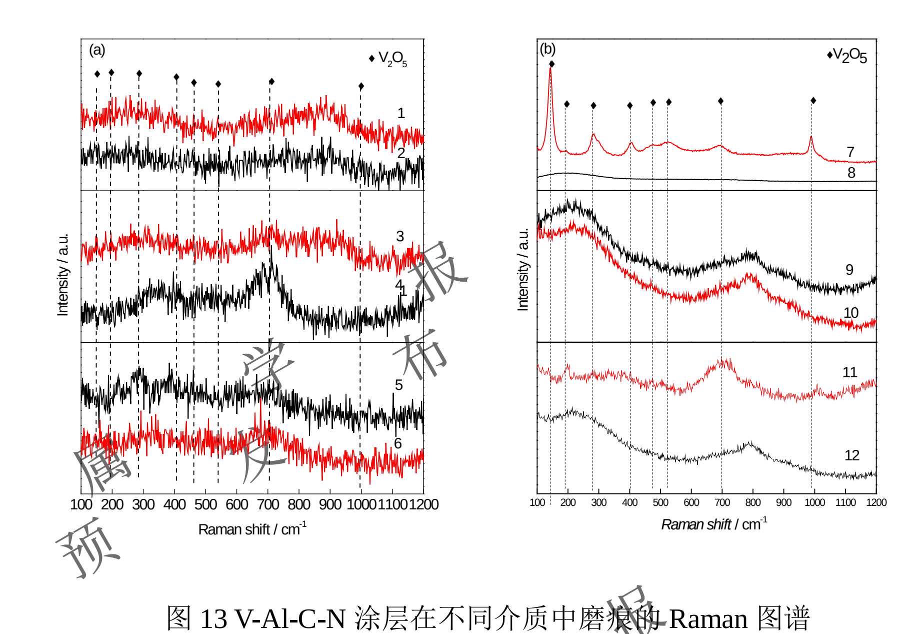


图 13 V-Al-C-N 涂层在不同介质中磨痕的 Raman 图谱

Fig.13 Raman spectra of wear track on V-Al-C (a) and V-Al-C-N (b) coating under different contact condition (1~12 are showed in Fig. 11)

3 结论

(1) V-Al-C 涂层成柱状晶结构生长，晶粒粗大，涂层硬度和弹性模量较低分别为(14±0.48) GPa，(210±5.6) GPa，韧性较差。V-Al-C-N 涂层由于 N 的引入打断柱状晶生长，结构致密，且有非晶碳的析出，形成纳米复合结构，晶粒尺寸减小，力学性能大幅度提高，硬度、弹性模和韧性分别为(24.5±0.8) GPa，(246.8±8.1) GPa， H/E=0.102。

(2) V-Al-C-N 复合涂层在干摩擦过程中发生摩擦化学反应形成有润滑效果的 V_2O_5，由于 V_2O_5 和非晶碳的耦合润滑作用使摩擦系数显著降低。2 种涂层摩擦系数均呈现 $f_{seawater}<f_{distilled\ water}<f_{air}$ 的趋势，去离子水和海水中摩擦系数比干摩擦低主要是由于水分子提供了边界润滑的作用，而在海水中形成 $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$ 等润滑相进一步使摩擦系数降低。

(3) V-Al-C 涂层在所有介质中表现出差的抗磨损特性，30min 后均已磨穿，主要为磨粒磨损；而 V-Al-C-N 涂层抗磨损性能良好，磨损率呈现 $W_{seawater}>W_{distilled\ water}>W_{air}$，在腐蚀和磨损的协同作用下，海水环境中的磨损率最高。

参考文献

[1] Rudena A, Restrepo-Parra E, Paladines A U, et al. Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering[J]. Appl. Surf. Sci., 2013; 270: 150

[2] Mendibide C, SteyerT P, Millet J P. Formation of a semiconductive surface film on nanomultilayered TiN/CrN coatings and its correlation with corrosion protection of steel[J]. Surf. Coat. Technol., 2005; 200: 109

[3] Lin N M, Huang X B, Zhang X Y, et al. In vitro assessments on bacterial adhesion and corrosion performance of TiN coating on Ti6Al4V titanium alloy synthesized by multi-arc ion plating[J]. Appl. Surf. Sci., 2012; 258: 7047

[4] Barshilia H C, Deepthi B, Rajam K S, Handbook of Nanostructured Thin Films and Coatings, CRC Press, USA. 2010; 427

[5] Mo J L, Zhua M H, Leia B, et al. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited

by physical vapor deposition[J]. Wear, 2007; 263: 1423

[6] Mann B S, Vivek Arya, Maiti A K, et al. Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application[J]. Wear, 2006; 260: 75

[7] Gilewicz A, Chmielewska P, Murzynski D, et al. Corrosion resistance of CrN and CrCN/CrN coatings deposited using cathodic arc evaporation in Ringer's and Hank's solutions[J]. Surf. Coat. Technol., 2016; 299: 7

[8] Lindquist M, Wilhelmsson O, Jansson U, et al. Tribofilm formation and tribological properties of TiC and nanocomposite TiAlC coatings[J]. Wear, 2009; 266, 379

[9] Wang Z Y, Xu S, Zhang D, et al. Influence of N_2 flow rate on structures and mechanical properties of TiSiN coatings prepared by HIPIMS method[J]. Acta. Metal. Sin., 2014; 50: 40

（王振玉，徐胜，张栋. N_2 流量对 HIPIMS 制备 TiSiN 涂层结构和力学性能的影响. 金属学报, 2014; 5: 540）

[10] Wang Q M, Kim K H. Microstructural control of Cr–Si–N films by a hybrid arc ion platingand magnetron sputtering process[J]. Acta. Mater., 2009; 57: 4974

[11] Ge F F, Zhu P, Wang H Y, Meng F P et al. Friction and wear behavior of magnetron co-sputtered V–Si–N coatings[J]. Wear, 2014; 315: 17

[12] Mu Y T, Liu M, Wang Y X, et al. PVD multilayer VN–VN/Ag composite coating with adaptive lubricious behavior from 25 to 700℃[J]. RSC .Advance., 2016; 6: 53043

[13] Wilhelmsson O, Råsander M, Carlsson M, et al. Design of nanocomposite low-friction coatings[J]. Adv. Funct. Mater., 2007; 17: 1611

[14] Lee J W, Tien S K, Kuo Y C. J. The Effects of Substrate bias, substrate temperature, and pulse frequency on the microstructures of chromium nitride coatings deposited by pulsed direct current reactive magnetron sputtering[J]. Electron. Mater., 2005; 34: 1484

[15] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates[J]. Thin Solid Films. 1991; 197: 117

[16] Chaliyawala H A, Gupta G, Kumar P, et al. Structural and mechanical properties of reactively sputtered TiAlC nanostructured hard coatings[J]. 2015; 276:431

[17] Escobar-Alarcona L, Medina V, Camps E, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering[J]. Appl. Surf. Sci., 2011; 257: 9033

[18] Choe H J, Kwon S H, Lee J J. Tribological properties and thermal stability of TiAlCN coatings deposited by ICP-assisted sputtering[J]. Surf. Coat. Technol., 2013; 228: 282

[19] Veprek S, Maritza G J, Veprek H, et al. Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti–Al–N–C[J]. Thin Solid Film, 2005; 476: 1

[20] Hakamada M, Nakamota Y, Matsumoto H, et al. Relationship between hardness and grain size in electrodeposited copper films[J]. Mater. Sci. Eng., 2007; A457: 120

[21] Feng W R, Yan D R, He J N, et al. Microhardness and toughness of the TiN coating prepared by reactive plasma spraying [J]. Appl. Surf. Sci., 2005; 243: 204

[22] Sakharova N A, Fernandes J V, Oliveira M C, et al. Influence of ductile interlayers on mechanical behaviour of hard coatings under depth-sensing indentation: a numerical study on TiAlN[J]. J. Mater. Sci., 2010; 45: 3812

[23] Meng F P, Wang B, Ge F F,et al. Microstructure and mechanical properties of Ni-alloyed SiC coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2012; 213: 77

[24] Chen B B, Wang J Z, Yan F Y. Friction and wear behaviors of several polymers sliding against GCr15 and 316

steel under the lubrication of sea water[J]. Tribo. Lett., 2011; 42: 17

[25] Shan L, Wang Y X, Li J L, et al. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater[J]. Surf. Coat. Technol., 2013; 226: 40

[26] Guan X Y, Wang Y X, Xue Q J, et al. Toward high load bearing capacity and corrosion resistance Cr/Cr2N nano-multilayer coatings against seawater attack[J]. Surf. Coat. Technol., 2015; 282: 78

[27] Marta V. Bosco, Miguel A. et al. In situ FTIR and Raman study on the distribution and reactivity of surface vanadia species in V2O5/CeO2 catalysts[J]. J. MolCatal. A-Chem., 2015; 408: 75

[28] Fateh N, Fontalvo G A, Gassner G, et al. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings[J]. Wear, 2007; 262: 1152

[29] Kutschej K, Mayrhofer P H, Kathrein M, et al. Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti–Al–V–N coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2005; 200: 1731

